

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	
International application No. PCT/EP00/05651	Applicant's or agent's file reference 0775/00025
International filing date (day/month/year) 20 June 2000 (20.06.00)	Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)
Applicant BÖHM, Ludwig et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 28 November 2000 (28.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Olivia TEFY
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

... ..

ATENT COOPERATION TRI TY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Patents, Trademarks and Licenses
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 20 February 2001 (20.02.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0775/00025	
International application No. PCT/EP00/05651	International filing date (day/month/year) 20 June 2000 (20.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

ELENAC GMBH
Am Yachthafen 2
77694 Kehl
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

069 305 6079

Facsimile No.

069 305 27441

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Am Yachthafen 2
77694 Kehl
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

(621) 60-41424

Facsimile No.

(621) 60-93338

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The correspondence address has also been changed, as indicated in the above addressee box.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Ingrid Aulich

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

Y400 11000 (MAY)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02480 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/04, 23/06, F16L 9/12 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstrasse 36, D-65795 Hattersheim (DE). BERTHOLD, Joachim [DE/DE]; Am Flachsland 54, D-65779 Kelkheim (DE). EN-DERLE, Johannes-Friedrich [DE/DE]; Spohrstrasse 26, D-60318 Frankfurt (DE). DAMM, Elke [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 11, D-60431 Frankfurt (DE). SCHULTE, Ulrich [DE/DE]; Hornauer Strasse 120 A, D-65779 Kelkheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05651
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2000 (20.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 29 812.2 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, RU, US, ZA.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ELENAC GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, D-77694 Kehl (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

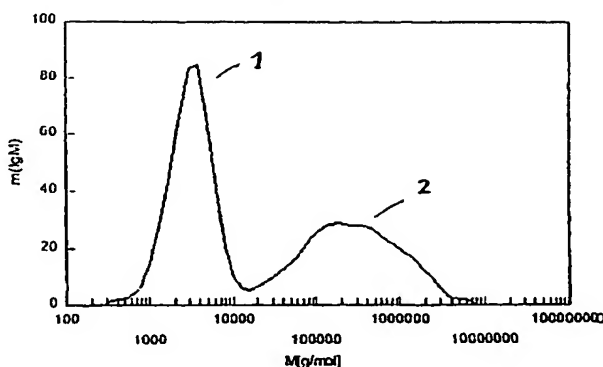
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYETHYLENE MOLDING MATERIAL AND PIPE PRODUCED THEREWITH WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYETHYLEN FORMMASSE UND DARAUS HERGESTELLTES ROHR MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN

GPC, TREF - Analyse

70°C Fraktion ANALYSIS
70°C FRACTION



(57) Abstract: The invention relates to a polyethylene molding material with bimodal molar mass distribution, having a total density of $\geq 0.948 \text{ g/cm}^3$ and a melt flow index $\text{MFI}_{190/5}$ of $\leq 0.2 \text{ dg/min}$. Said material contains a fraction of 35 to 65 % by weight of low molecular weight ethylene homopolymer A having a viscosity number VZ_A ranging between 40 to 90 cm^3/g , a melt flow index $\text{MFI}_{190/2.16A}$ ranging between 40 to 2000 dg/min and a density d_A of $\geq 0.965 \text{ g/cm}^3$ and a fraction of 35 to 65 % by weight of a high-molecular ethylene copolymer B having a viscosity number VZ_B ranging between 500 to 2000 cm^3/g , a melt flow index $\text{MFI}_{190/5B}$ ranging between 0.02 to 0.2 dg/min and a density d_B ranging between 0.922 to 0.944 g/cm^3 . The fraction of the inventive molding material obtained in a preparational TREF analysis with p-Xylol at a temperature of $79^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ has a mean molar mass of $\geq 200\,000 \text{ g/mol}$. The invention also relates to a high strength pipe made of the inventive molding material having an environmental stress cracking resistance of $\geq 1500 \text{ h}$, a fracture toughness of $\geq 9 \text{ MJ/mm}^2$ and a flexural creep modulus, measured in accordance with DIN 54852-Z4, of $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$. Said pipe is particularly suitable for transporting gases and water.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/02480 A1

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyethylen-Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ dg/min}$. Sie enthält eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem Ethylen Homopolymer A, das eine Viskositätszahl VZ_A im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/2,16A}$ im Bereich von 40 bis 2000 dg/min und eine Dichte d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2 dg/min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944 g/cm^3 besitzt. Die bei einer Temperatur von $78^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ bei einer präparativen TREF-Analyse mit p-Xylol gewonnene Fraktion der erfindungsgemäßen Formmasse besitzt eine mittlere Molmasse von $\geq 200\,000 \text{ g/mol}$. Die Erfindung betrifft auch ein hochfestes Rohr aus der erfindungsgemäßen Formmasse, das eine Spannungsrissbeständigkeit von $\geq 1500 \text{ h}$, eine Bruchzähigkeit von $\geq 9 \text{ MJ/mm}^2$ und einen Biegekrechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt. Es eignet sich besonders zum Transport von Gasen und Wasser.

Titel: Polyethylen Formmasse und daraus hergestelltes
Rohr mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen
Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung und ein
hochfestes Rohr aus dieser Formmasse.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von
10 Rohren, beispielsweise für Gas- und Wassertransportsysteme,
verwendet, weil für solche Rohre ein Werkstoff mit besonders
hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit
und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt
wird. Zahlreiche Publikationen beschreiben Werkstoffe mit
15 den verschiedensten Eigenschaften und Verfahren zu deren
Herstellung.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis
von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung
20 besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von
Rohren eignen soll. Rohre, die aus den Formmassen nach
dieser Literaturstelle hergestellt sind, lassen jedoch noch
in bezug auf ihre Innendruckdauerbelastbarkeit, ihre
Spannungsrißbeständigkeit, ihre Tieftemperaturkerbschlag-
25 zähigkeit und ihren Widerstand gegen schnelles Rißwachstum
zu wünschen übrig.

Um Rohre mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften und
damit einer optimalen Eigenschaftskombination zu erreichen,
30 ist es notwendig, einen Rohstoff einzusetzen, der eine noch
breitere Molmassenverteilung aufweist. Ein solcher Rohstoff
ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem
hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934
bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gel-
35 förmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde
gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen,

insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Aus der EP-A-0 739 937 ist bereits ein Rohr bekannt, das mechanische Eigenschaften besitzt, die den allerhöchsten Anforderungen der Verbraucherverbände genügen und die zur Klassifizierung dieses Rohres in die Güteklasse "PE 100" gemäß ISO/DIS 9080 geführt haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber dem bekannten Rohrwerkstoff der Festigkeitsklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 eine noch bessere Festigkeit der damit hergestellten Rohre realisieren lässt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse gemäß Anspruch 1. Die Erfindung betrifft ferner auch ein Rohr aus dieser Formmasse mit ganz herausragenden mechanischen Eigenschaften und seine Verwendung für den Bau von Gas- und Wasserleitungen.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von $\geq 0,948$ als Naturware, d.h. ohne Farbstoffzusätze, und von $\geq 0,959$ g/cm³ als schwarz eingefärbte Ware mit einem Rußgehalt im Bereich von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der schwarz eingefärbten Ware, und sie besitzt eine breite bimodale Molmassenverteilung bei der das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt, vorzugsweise von 0,8 bis 1,8. Das Polyethylen kann geringe

Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Monomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen enthalten. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 4-Methylpenten-1.

- 5 Die Bimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der beiden Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen (VZ) nach ISO/R 1191 der in zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Dabei beträgt die VZ_1 des in
10 der ersten Polymerisationsstufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens 40 bis 90 cm^3/g , während VZ_{gesamt} des Endprodukts im Bereich von 300 bis 450 cm^3/g liegt. VZ_2 des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens läßt sich nach der folgenden mathematischen
15 Formel berechnen:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{\text{gesamt}} - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

- wobei w_1 für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in beiden Stufen
20 gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung. Der für VZ_2 errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g .

- Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt Langzeiteigenschaften, die noch über die Anforderung der Güteklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 von 10,0 MPa nach 50 a als LCL (Lower critical confidence Limit), ermittelt nach der Extrapolationsmethode, hinausgehen. Überraschenderweise erreicht die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse bei der notwendigen höheren Steifigkeit und bei höherer Streckspannung einen
30 außerordentlich hohen Widerstand gegen langsames Risswachs-

tum. Diese hohe Spannungsrissbeständigkeit zeigt sich darin, dass Sprödbrüche bei der Zeitstandsinnendruckprüfung LTHS (Long Term Hydrostatic Strength) an Rohren aus der erfindungsgemäßen Formmasse innerhalb eines Zeitintervalls von
 5 33.000 h bei einer Temperatur von 80 °C nicht beobachtet werden konnten.

Bei der LTHS Prüfung wird die Standzeit der Rohre ohne Sprödbruch auf 50 Jahre durch Extrapolation bestimmt. Auf
 10 Grund der außerordentlich hohen Spannungsrissbeständigkeit, die durch die Erfindungsgemäße Formmasse erreicht wird, verläuft die duktile Linie im Zeitstandsdiagramm, mit Hilfe derer auf 50 Jahre Standzeit extrapoliert wird, sehr flach. So dass sich nach dieser Prüfmethode für Rohre aus der er-
 15 findungsgemäßen Formmasse bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Standzeit von 50 Jahren ein Innendruck von 12,5 MPa ergibt, was demnach zu einer neuen Güteklasse, der PE 125, führt.

20 Die Extrapolationskurve bei 23 °C lässt sich mathematisch durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\sigma = K \cdot t_{\text{failure}}^{-\eta}$$

25 Für die Standardwerte $K = 15,6$ und $\eta = -0,017$ ergeben sich durch Extrapolation für Rohre aus der erfindungsgemäßen Formmasse folgende Werte:

30	t_{failure}	10 h	10 000 h	50 Jahre
	σ	15,0	13,3	12,5

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird in zwei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse des Polyethylens in jeder Stufe jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

10

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel,

15

Metalldesaktivatoren, Peroxid zerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel. Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antista-

20

tika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Rohr wird hergestellt, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine ringförmige Düse ausgepreßt und abgekühlt wird. Rohre der erfindungsgemäßen Art eignen sich generell für alle Druckklassen gemäß DIN 8074.

25

30

Für die Verarbeitung zu Rohren können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenumutetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit

einer Länge von 25 bis 30 D ($D = \emptyset$). Die Dekompressions-
schnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperatur-
unterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der
die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abge-
5 baut werden sollen.

- Die vom Extruder kommende Schmelze wird über konisch
angeordnete Bohrungen zunächst auf einen Ringquerschnitt
verteilt und dann über einen Wendelverteiler oder einen
10 Siebkorb der Dorn/Mundstückskombination zugeführt.
Zusätzlich können bei Bedarf noch Stauringe oder andere
Konstruktionselemente zur Vergleichmäßigung des Schmelze-
stromes vor dem Düsenaustritt eingebaut sein.
- 15 Die Kalibrierung und Kühlung erfolgt bis hin zu großen
Rohrdurchmessern zweckmäßigerweise durch Vakuumkalibrierung.
Die eigentliche Formgebung erfolgt mit geschlitzten
Kalibrierhülsen, die zur besseren Wärmeabführung aus
Buntmetall gefertigt sind. Dabei sorgt ein im Einlauf
20 zugeführter Wasserfilm für ein rasches Abkühlen der
Oberfläche des Rohres unter den Kristallitschmelzpunkt und
dient zusätzlich als Schmierfilm zum Verringern der
Reibungskräfte. Die Gesamtlänge L der Kühlstrecke wird unter
der Annahme bemessen, dass eine Schmelze mit einer
25 Temperatur von 220 °C mit Hilfe von Wasser mit einer
Temperatur von 15 bis 20 °C soweit abgekühlt werden soll,
dass die Temperatur der Rohrinnenoberfläche maximal 85 °C
beträgt.
- 30 Die Spannungsrißbeständigkeit ist ein Merkmal, das bereits
aus der EP-A 436 520 bekannt ist. Der Prozess des langsamen
Risswachstums kann durch molekulare Strukturparameter wie
Molmassen- und Comonomerverteilung wesentlich beeinflusst

werden. Die Anzahl der sogenannten Verbundmoleküle ist zunächst durch die Kettenlänge des Polymers bestimmt. Die Morphologie von teilkristallinen Polymeren wird zusätzlich durch Comonomereinbau eingestellt, weil die Dicke von

5 Kristallit-Lamellen durch das Einbringen von Kurzkettenverzweigungen beeinflusst werden kann. Das bedeutet, dass die Anzahl von Verbundmolekülen, sogenannten "Tie-Molekülen", in Copolymeren höher ist als in Homopolymeren mit vergleichbarer Kettenlänge.

10

➤ Die Spannungsrissbeständigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird nach einer internen Messmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, dass

15 zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit

20 durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte heraus

25 gesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der oben genannten Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

30

➤ Die Bruchzähigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird ebenfalls nach einer internen Messmethode an Probestäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte heraus gesägt wurden, bestimmt. In der bereits

erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-Meßprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schlaggeometrie (Widerlagerabstand). Alle Probekörper werden über eine Zeitdauer von 2 bis 3 h auf die Meßtemperatur von 0 °C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160 °, die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit auf 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittfläche an der Kerbe a_{FM} in mJ/mm² berechnet. Dabei können nur Werte bei vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).

➤ Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenumt wird.

➤ Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminutenwert gemessen.

➤ Der S4-Test (Small Scale Steady State - Test) dient dazu, den Widerstand des Rohres gegen schnelle Rissfortpflanzung zu bestimmen und wird an Rohren der Abmessung PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das genaue Verfahren ist in ISO/DIS 13477 beschrieben. Durch diese Methode wird der kritische Druck p_c in bar ermittelt, oberhalb dessen das unter diesem Druck p_c stehende Rohr

längs über die gesamte Länge aufreißt.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher darstellen.

5

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Eine Polyethylen Formmasse wurde mit einem Ziegler Katalysator und nach der Vorschrift der WO 91/18934 unter
10 Einhaltung der nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen hergestellt:

Tabelle 1

	Reaktor I Inhalt: 120 l	Reaktor II Inhalt: 120 l
Temperatur	83 °C	83 °C
Katalysatorzufuhr	0,8 mmol/h	-----
Cokatalysatorzufuhr	15 mmol/h	30 mmol/h
Dispergiermittel (Dieselöl)	25 l/h	50 l/h
Ethylen	9,5 kg/h	10 kg/h
1-Hexen	0 ml/h	913 ml/h
Wasserstoff im Gasraum	80 Vol.-%	0,7 Vol.-%
Gesamtdruck	8,9 bar	2,0 bar

15

Die so hergestellte Polyethylen Formmasse hatte einen

Schmelzflussindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von 0,18 dg/min, gemessen nach ISO 11 33, und eine Dichte d von 0,950 g/cm³. Das Polyethylen wurde zur noch besseren Charakterisierung einer präparativen TREF-Analyse (**T**emperature **R**ising **E**lution **F**ractionation)

5 unterzogen. Diese Analysemethode ist ein sehr nützliches Werkzeug zur Bestimmung der Comonomerverteilung im teilkristallinen Polyethylen und wurde publiziert von L. Wild und T. Ryle unter dem Titel: „Crystallization distribution in Polymers: A new analytical technique“ in Poly. Prep. Am
10 Chem. Soc., - Polym. Chem Div., 18, 182 (1977). Nach dieser Analysemethode wird das zu untersuchende Polymer in p-Xylol aufgelöst, auf einem anorganischen Trägermaterial abgetrennt und von dort nach und nach bei immer weiter ansteigenden Temperaturen mit p-Xylol fraktioniert, wobei sich bei
15 niederen Temperaturen die weniger kristallinen Anteile und bei höheren Temperaturen die stärker kristallinen Anteile lösen. Auf diese Weise ist es möglich, ein teilkristallines Polymer in unterschiedliche Mengenanteile, abhängig von der Dicke der Kristallit-Lamellen aufzutrennen. Die verschiedenen Fraktionen können dann ihrerseits wieder nach der GPC-Methode (**G**el **P**ermeations **C**hromatographie) auf ihre Molmassenverteilung hin untersucht werden.
20

Das als **Figur 1** beigefügte Diagramm zeigt das Ergebnis einer
25 kombinierten TREF-GPC-Analyse mit der erfindungsgemäßen Polyethylen Formmasse.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in p-Xylol (Siedepunkt: 138 °C) wie oben
30 angegeben zunächst aufgelöst und dann auf einem Chromosorb P Trägermaterial durch Abkühlen abgeschieden. Danach wurden durch Eluierung Fraktionen bei Temperaturen von 60, 70, 78, 83, 86, 89, 93, 100 und 110 °C gebildet. Dann wurde mit der Fraktion bei 78 °C \pm 3 K und dem darin gelösten

Polymeranteil eine GPC-Analyse durchgeführt. Peak 1 zeigt die bei 78 °C lösliche, niedermolekulare, hochkristalline PE-Fraktion mit geringer Dicke der Kristallit-Lamellen, während Peak 2 durch einen Anteil mit größerer Molmasse, gleichzeitig aber hohem Anteil an Comonomereinbau und damit auch wieder geringerer Kristallinität, hervorgerufen wird. Dieser unter Peak 2 fallende Produktanteil ist für die hohe Anzahl an sogenannten „tie-Molekülen“ zwischen den Kristallit-Lamellen und damit für die außerordentlich hohe Spannungsrißbeständigkeit des aus der erfindungsgemäßen Formmasse hergestellten Rohres verantwortlich.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Länge entsprechend dem 24,4-fachen des Durchmessers (117,12 cm) bei einer Temperatur von 227 °C plastifiziert und anschließend durch eine ringförmige Düse mit einem Außendurchmesser von 32,1 mm und einem Dorn mit einem Durchmesser von 26,5 mm zu einem Rohr mit einem Durchmesser von 32,1 mm und einer Wanddicke von 3,08 mm unter Zuhilfenahme einer Vakuumkalibrierung extrudiert. Die Abkühlung erfolgte in einem Kühlbad mit einer Länge von 3 m, das auf einer Temperatur von 15°C gehalten wurde. Die an dem fertigen Rohr gemessenen Eigenschaften sind in der nachfolgenden **Tabelle 2** angegeben.

Vergleichsbeispiel:

Es wurde ein Rohr aus Polyethylen hergestellt im Einklang mit den Angaben aus Beispiel 1 der EP-A-739 937. Die an dem Rohr gemessenen Eigenschaften sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- 5 - BKM = Biegekriechmodul, gemessen nach ISO 54852-Z4 in
N/mm² als Einminutenwert,
- 10 - BZ = Bruchzähigkeit gemessen nach der vorher
beschriebenen internen Messmethode bei 0 °C in mJ/mm²,
- 10 - KSZ_{ISO} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179/DIN
53453 in mJ/mm² bei -20 °C und bei +23 °C,
- 15 - SRB = Spannungsrissbeständigkeit gemessen nach der
internen Messmethode nach M. Fleißner in h,
- 20 - VBK = Verarbeitbarkeit, gemessen als Extruderdurchsatz
bei einem Extruder mit einem Durchmesser D von 48 mm
und einer Länge L von 24,4·D bei einer konstanten
Schneckengeschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro min in
kg/h,
- 20 - p_c = Widerstand gegen schnelles Risswachstum, gemessen
nach dem S4-Test in bar an Rohren der Druckklasse PN 10
mit einem Durchmesser von 110 mm.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergleich
BKM	1400	1304
BZ	10,0	8,8
KSZ _{ISO} (+23/-20°C)	40/26	39,2/24,1
SRB	>> 1500	>>1500
VBK	28	28,2
P _c	> 25	> 25
LTHS extrapol. 23 °C LCL 50 a	12,5	11,1

5

Die Messwerte zeigen deutlich, dass das erfindungsgemäße Rohr durchweg bessere Festigkeitseigenschaften besaß und auch bei der Herstellung besser verarbeitet werden konnte.

10

15

Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenver-
5 teilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und
einen $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ dg/min}$, dadurch gekennzeichnet, dass
sie eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem
Ethylen Homopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl VZ_A
im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen Schmelzflussindex
10 $\text{MFI}_{190/2,16 A}$ im Bereich von 40 bis 2000 dg/min und eine Dichte
 d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65
Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine
Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen
Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5 B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2
15 dg/min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944
 g/cm^3 besitzt, und dass die bei einer präparativen TREF-
Analyse bei einer Temperatur von $78^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ mit p-Xylol
gewonnene Fraktion eine mittlere Molmasse von $\geq 200\,000$
g/Mol besitzt.
- 20 2. Rohr aus einer Polyethylenformmasse nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine Spannungsrissbeständig-
keit von $\geq 1500 \text{ h}$ und eine Bruchzähigkeit BZ von $\geq 9 \text{ mJ/mm}^2$
besitzt.
- 25 3. Rohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es
einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4, von
 $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt.
- 30 4. Rohr nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,
dass es aus einem Ethylenpolymeren mit bimodaler Molmassen-
verteilung gefertigt ist, das Comonomere mit 4 bis 10
Kohlenstoffatomen in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im
höhermolekularen Anteil B enthält.
- 35

5. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der niedermolekulare Anteil des Ethylenpolymers einen Schmelzflussindex $MFI_{2,16/190^{\circ}C}$ im Bereich von 200 bis 800 g/10 min, vorzugsweise von 250 bis 450 g/10 min, besitzt.

6. Rohr nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer einen Schmelzflussindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von $\leq 0,19$ dg/min besitzt.

10

7. Rohr nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Kerbschlagzähigkeit KSZ_{ISO} , gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei $-20^{\circ}C$ von wenigstens 25 mJ/mm² und bei $+23^{\circ}C$ von wenigstens 40 mJ/mm² besitzt.

15

8. Rohr nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Widerstand gegen schnelles Risswachstum, gemessen nach ISO/DIS 13477 an einem Rohr der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm (S4-Test), von ≥ 20 bar besitzt.

20

9. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zum Transport von Gasen, insbesondere zum Transport von Erdgas.

25

10. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zum Transport von Wasser.

30

GPC, TREF - Analyse
78°C Fraktion

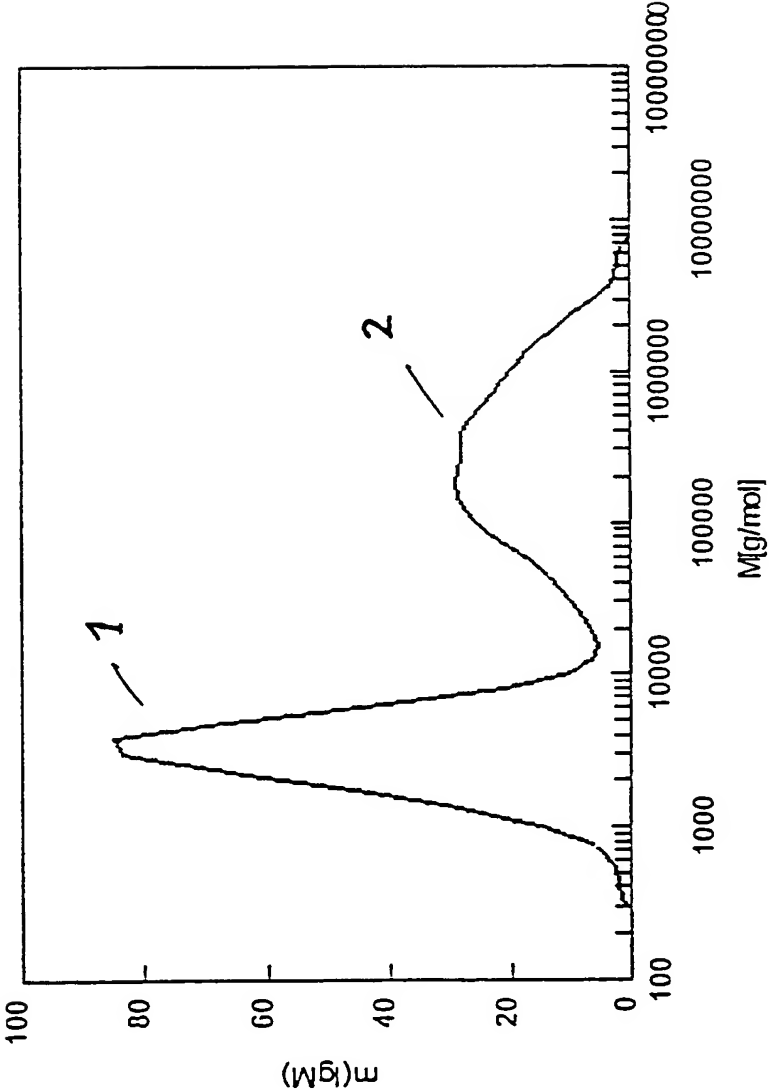


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/04 C08L23/06 F16L9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 17 June 1998 (1998-06-17) abstract; claims 1-10 page 3, line 19 page 6, line 5-16 page 8, line 13	1
X	EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30 October 1996 (1996-10-30) cited in the application	2
Y	abstract; claims 1-11; table 2 table 2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

25/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05651

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 100 843 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 22 February 1984 (1984-02-22) abstract; claims 1-10	1
Y	page 4, line 40 page 5 page 10, line 17; tables 4-16	1-10
A	WO 97 03124 A (ASUMALATHI MARKKU ;AEAERILAE JARI (FI); BOREALIS POLYMERS OY (FI);) 30 January 1997 (1997-01-30) abstract; claims 1-14; table 4	1-10
A	EP 0 707 040 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 17 April 1996 (1996-04-17) abstract; claims 1-3	1-10
P, A	WO 00 01765 A (ASUMALAHTI MARKKU ;PALMROOS ARI (FI); AEAERILAEAE JARI (FI); BOREA) 13 January 2000 (2000-01-13) abstract; claims 1-15; example 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05651

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0848036	A	17-06-1998	JP 10158411 A	16-06-1998
EP 0739937	A	30-10-1996	DE 19515678 A	31-10-1996
			AU 707533 B	15-07-1999
			AU 5087496 A	07-11-1996
			BR 9602044 A	06-01-1998
			CA 2175158 A	29-10-1996
			CZ 9601221 A	13-11-1996
			DE 29509146 U	14-09-1995
			HU 9601093 A,B	28-02-1997
			JP 8301933 A	19-11-1996
			NO 961684 A	29-10-1996
			PL 313998 A	12-11-1996
			TR 960975 A	21-11-1996
			US 5908679 A	01-06-1999
			ZA 9603336 A	04-11-1996
EP 0100843	A	22-02-1984	US 4461873 A	24-07-1984
			AT 26851 T	15-05-1987
			CA 1216392 A	06-01-1987
			DE 3371213 D	04-06-1987
			ES 523496 D	01-10-1985
			ES 8600354 A	01-01-1986
			JP 4029695 B	19-05-1992
			JP 59047242 A	16-03-1984
			MX 162443 A	10-05-1991
			NO 832246 A,B,	23-12-1983
			US 4547551 A	15-10-1985
WO 9703124	A	30-01-1997	SE 504455 C	17-02-1997
			AU 6308096 A	10-02-1997
			AU 693784 B	09-07-1998
			AU 6374896 A	10-02-1997
			BR 9609604 A	25-05-1999
			BR 9609621 A	06-04-1999
			CA 2225858 A	30-01-1997
			CA 2226549 A	30-01-1997
			CN 1190417 A	12-08-1998
			CN 1195363 A	07-10-1998
			CZ 9800065 A	15-04-1998
			DE 69604296 D	21-10-1999
			DE 69604296 T	06-04-2000
			EP 0837915 A	29-04-1998
			EP 0837905 A	29-04-1998
			ES 2138357 T	01-01-2000
			WO 9703139 A	30-01-1997
			HU 9802544 A	29-03-1999
			JP 10511734 T	10-11-1998
			PL 324435 A	25-05-1998
			PL 325016 A	06-07-1998
			RU 2137788 C	20-09-1999
			SE 9502508 A	11-01-1997
EP 0707040	A	17-04-1996	DE 4436418 A	18-04-1996
			AT 163444 T	15-03-1998
			DE 59501485 D	02-04-1998
			ES 2114259 T	16-05-1998

Information on patent family members

PCT/EP 00/05651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0001765 A	13-01-2000	AU 5074999 A SE 9802409 A	24-01-2000 07-01-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/04 C08L23/06 F16L9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L F16L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-10 Seite 3, Zeile 19 Seite 6, Zeile 5-16 Seite 8, Zeile 13	1
X	EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) in der Anmeldung erwähnt	2
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Tabelle 2 Tabelle 2	1-10

	--- --/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 100 843 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 22. Februar 1984 (1984-02-22) Zusammenfassung; Ansprüche 1-10	1
Y	Seite 4, Zeile 40 Seite 5 Seite 10, Zeile 17; Tabellen 4-16	1-10
A	WO 97 03124 A (ASUMALATHI MARKKU ;AEAERILAE JARI (FI); BOREALIS POLYMERS OY (FI);) 30. Januar 1997 (1997-01-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1-14; Tabelle 4	1-10
A	EP 0 707 040 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 17. April 1996 (1996-04-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3	1-10
P,A	WO 00 01765 A (ASUMALAHTI MARKKU ;PALMROOS ARI (FI); AEAERILAEAE JARI (FI); BOREA) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15; Beispiel 1	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0848036	A	17-06-1998	JP	10158411 A	16-06-1998
EP 0739937	A	30-10-1996	DE	19515678 A	31-10-1996
			AU	707533 B	15-07-1999
			AU	5087496 A	07-11-1996
			BR	9602044 A	06-01-1998
			CA	2175158 A	29-10-1996
			CZ	9601221 A	13-11-1996
			DE	29509146 U	14-09-1995
			HU	9601093 A, B	28-02-1997
			JP	8301933 A	19-11-1996
			NO	961684 A	29-10-1996
			PL	313998 A	12-11-1996
			TR	960975 A	21-11-1996
			US	5908679 A	01-06-1999
			ZA	9603336 A	04-11-1996
EP 0100843	A	22-02-1984	US	4461873 A	24-07-1984
			AT	26851 T	15-05-1987
			CA	1216392 A	06-01-1987
			DE	3371213 D	04-06-1987
			ES	523496 D	01-10-1985
			ES	8600354 A	01-01-1986
			JP	4029695 B	19-05-1992
			JP	59047242 A	16-03-1984
			MX	162443 A	10-05-1991
			NO	832246 A, B,	23-12-1983
			US	4547551 A	15-10-1985
WO 9703124	A	30-01-1997	SE	504455 C	17-02-1997
			AU	6308096 A	10-02-1997
			AU	693784 B	09-07-1998
			AU	6374896 A	10-02-1997
			BR	9609604 A	25-05-1999
			BR	9609621 A	06-04-1999
			CA	2225858 A	30-01-1997
			CA	2226549 A	30-01-1997
			CN	1190417 A	12-08-1998
			CN	1195363 A	07-10-1998
			CZ	9800065 A	15-04-1998
			DE	69604296 D	21-10-1999
			DE	69604296 T	06-04-2000
			EP	0837915 A	29-04-1998
			EP	0837905 A	29-04-1998
			ES	2138357 T	01-01-2000
			WO	9703139 A	30-01-1997
			HU	9802544 A	29-03-1999
			JP	10511734 T	10-11-1998
			PL	324435 A	25-05-1998
			PL	325016 A	06-07-1998
			RU	2137788 C	20-09-1999
			SE	9502508 A	11-01-1997
EP 0707040	A	17-04-1996	DE	4436418 A	18-04-1996
			AT	163444 T	15-03-1998
			DE	59501485 D	02-04-1998
			ES	2114259 T	16-05-1998

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0001765 A	13-01-2000	AU 5074999 A	24-01-2000
		SE 9802409 A	07-01-2000

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Industriepark Höchst
Patent Department
Building E413
65926 Frankfurt/Main
ALLEMAGNE**Eingang**

28. MAI 2001

Patentstelle, E 413

Date of mailing (day/month/year) 16 May 2001 (16.05.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0775/00025	
International application No. PCT/EP00/05651	International filing date (day/month/year) 20 June 2000 (20.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address BASELL POLYOLEFINE GMBH	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

CHANGE IN ADDRESS FOR CORRESPONDENCE, SEE ABOVE ADDRESSEE BOX.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



Polyolefins

Basell Polyolefine GmbH
Werk Frankfurt

Basell Polyolefine GmbH | Industriepark Höchst | 65926 Frankfurt | Germany

WIPO
34, chemin des Colombettes
CH-1211 Genf 20

Schweiz

Telefon: 069/305-6079

Peter Hoffmann
Gebäude E 413

Fax: 069/305-27441

23.04.01

Change of company's name of Elenac GmbH to Basell Polyolefine GmbH

and PCT/EP00/05651 – Applicant's file no. 0775/00025
PCT/EP00/09474 – Applicant's file no. 0775/00041

Dear Madam or Sir,

With our letter of January 10, 2001, you have been informed about the change of applicant's name to Basell Polyolefine GmbH. The address of the *headquarter* remains Am Yachthafen 2, D-77694 Kehl, Germany. We wonder whether we have overlooked the information about the registration of this change with form PCT/IB/306 receiving the above-identified patent applications still published in the former name of Elenac GmbH.

For your information, we submit a copy of our letter of January 10 as well as a copy of the commercial register.

Please make sure that the change of name is now registered and send us form PCT/IB/306 to our *mailing address*

Basell Polyolefine GmbH
Industriepark Höchst
Patent department, Building E413
D-65926 Frankfurt / Main
Germany

as soon as possible. However, if any obstacles prevent the official registration of the change, please keep us apprised and we will be of further assistance.

Sincerely yours,

Basell Polyolefine GmbH
Patent department

Hoffmann

Enclosures

Tel +49 (0 69) 305-1 51 00
Fax +49 (0 69) 305-1 67 66
E-Mail: info@basell.com
Internet: www.basell.com

Aufsichtsratsvorsitzender:
Rolf Richter
Geschäftsführung:
Manfred Dressel, (Vorsitz.)
Thomas Brunn, (stellv. Vors.)

Sitz der Gesellschaft:
Am Yachthafen 2
77694 Kehl, Germany
Registergericht:
Kehl HRB 1532

Bankverbindung:
Deutsche Bank AG,
Ludwigshafen
BLZ 545 700 94 WIPO-changeofname.doc
Konto 0115 733 00
Swift Code: DEUTDE33M545

"Express Mail" mailing label
number ET481431450

Date of Deposit
-December 17, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assessed" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box 2327, Arlington, VA 22202

- Amy L. Hamm -

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference 0775/00025	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05651	International filing date (<i>day/month/year</i>) 20 June 2000 (20.06.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 30 June 1999 (30.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 23/04,		
Applicant BASELL POLYOLEFINE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 November 2000 (28.11.00)	Date of completion of this report 16 October 2001 (16.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



1

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05651

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 5-10, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-4, filed with the letter of 19 April 2001 (19.04.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/05651**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present invention relates to a polyethylene molding material with bimodal molar mass distribution, which is formed in two subsequent polymerization steps (A1), reactor blends, to pipes made thereof, and their use for transporting gases.

None of the following cited references describes the above subject matter.

1.2 EP-A-0 848 036 (D1) describes blends obtained by mechanical mixing of two separate polymers which are produced independently of each other (Claim 1). The polyethylene molding material of the present invention, however, is produced in a two-step reaction. Although the density ranges of D1 and the present invention partially overlap, the applicant plausibly argues that the feature of mol mass distribution of a TREF fraction at 78°C in p-ylene would yield for a composition according to D1 an average mol mass which is smaller than 200 000.

1.3 EP-A-0 100 843 (D2) describes extruder blends which are produced by subsequent mixing of two polymers. The arguments are plausible according to which the feature of mol mass distribution of a TREF fraction at 78°C in p-

xylene would yield for a composition according to D2 an average mol mass of less than 200 000.

1.4 WO 97/03124 (D3) describes reactor blends having a bimodal PE composition (Claim 9). The polymer material, however, has a smaller mol mass than the inventive molding material. This can be gathered from the fact that the polymer material according to D3 has a higher MFI value than the inventive molding material (D3: 0.35-1.05 dg/min, measured as with the invention with a conversion factor of 3.5).

1.5 WO 00/01765 (D4 and intermediate document) describes multi-modal PE compositions with an overall mol mass which is smaller than the bi-modal polymer in accordance with the application (page 5, lines 11-13).

None of the above-mentioned documents, in particular D3, which is to be regarded as the closest prior art due to the description of reactor blends, gives any indication of the production in two subsequent polymerization steps of molding material with an increased total mol mass which can be processed into pipes having good strength.

Industrial applicability is established.

The present invention therefore meets the requirements according to PCT Article 33(2)-(4).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/05651

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description does not mention documents D1 to D4.

Patent Claims

1. Polyethylene molding material having a bimodal molecular weight distribution which is formed in two successive polymerization steps and has an overall density of $\geq 0.948 \text{ g/cm}^3$ and an $\text{MFI}_{190/5}$ of $\leq 0.2 \text{ dg/min}$, characterized in that it comprises an amount of from 35 to 65% by weight of low-molecular-weight ethylene homopolymer A which has a viscosity number VN_A in the range from 40 to 90 cm^3/g , a melt flow index $\text{MFI}_{190/2.16 A}$ in the range from 40 to 2000 dg/min and a density d_A of $\geq 0.965 \text{ g/cm}^3$, and an amount of from 35 to 65% by weight of high-molecular-weight ethylene copolymer B which has a viscosity number VN_B in the range from 500 to 2000 cm^3/g , a melt flow index $\text{MFI}_{190/5 B}$ in the range from 0.02 to 0.2 dg/min and a density d_B in the range from 0.922 to 0.944 g/cm^3 , and in that the fraction obtained from the polyethylene molding material during a preparative TREF analysis at a temperature of $78^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ using p-xylene has an average molecular weight of $\geq 200,000 \text{ g/mol}$.
2. Pipe produced from a polyethylene molding material according to Claim 1, characterized in that it has a stress cracking resistance of $\geq 1500 \text{ h}$ and a fracture toughness FT of $\geq 9 \text{ mJ/mm}^2$.
3. Pipe according to Claim 2, characterized in that it has a flexural creep modulus, measured in accordance with DIN 54852-Z4, of $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$.
4. Pipe according to Claim 2 or 3, characterized in that it has been produced from an ethylene polymer having a bimodal molecular weight distribution which comprises comonomers having from 4 to 10 carbon atoms in an amount of from 2.5 to 4% by weight in the relatively high-molecular-weight fraction B.

Do not enter

"Express Mail" mailing label
number ET481431450

Date of Deposit
-December 17, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assess" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box 2327, Arlington, VA 22202

- Amy L. Hamm -
(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

Amy L. Hamm
(Signature of person mailing paper or fee)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS****PCT****INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0775/00025	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05651	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L23/04		
Anmelder BASELL POLYOLEFINE GMBH		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Trauner, H-G Tel. Nr. +49 89 2399 7533 

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05651

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf ein Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

5-10 ursprüngliche Fassung

1-4 eingegangen am 19/04/2001 mit Schreiben vom 19/04/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05651

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05651

Ad V

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Polyethylen-Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung, die in zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen gebildet wird (A 1), sog. Reaktorblends, Rohre daraus, und deren Verwendung zum Transport von Gasen.

Keine der folgenden Entgegenhaltungen beschreibt obigen Gegenstand.

- 1.2 EP-A-0 848 036 (D1) beschreibt Blends die durch mechanisches Mischen von zwei getrennten und unabhängig voneinander hergestellten Polymeren erhalten wird (Anspruch 1). Polyethylen-Formmassen der vorliegenden Anmeldung werden jedoch in einer Zweistufenreaktion hergestellt. Wenngleich sich die Dichtebereiche von D1 und der vorliegenden Anmeldung teilweise überlappen, so sind die Angaben des Anmelders plausibel wonach das Merkmal zur Molmassenverteilung einer TREF Fraktion bei 78°C in p-Xylol bei der Zusammensetzung nach D1 eine geringere mittlere Molmasse als 200 000 ergeben würde.
- 1.3 EP-A-0 100 843 (D2) beschreibt Extruderblends, das durch nachträgliches Mischen von zwei Polymeren hergestellt wird. Die Argumente sind plausibel wonach das Merkmal zur Molmassenverteilung einer TREF Fraktion bei 78°C in p-Xylol bei der Zusammensetzung nach D2 eine geringere mittlere Molmasse als 200 000 ergeben würde.
- 1.4 WO 97/03124 (D3) beschreibt Reaktorblends mit bimodaler PE-Zusammensetzung (Anspruch 9). Die Polymermasse weist jedoch eine geringere Molmasse auf als die erfindungsgemässe Formmasse. Dies ist daraus ersichtlich, daß die Polymermasse nach D3 von der Zahl her höheren MFI-Wert aufweist als die erfindungsgemässe Formmasse (D3: 0.35-1.05 dg/min, gemessen wie anmeldungsgemäss unter Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors von 3.5).
- 1.5 WO 00/01765 (D4 und Zwischendokument) beschreibt multimodale PE-Zusammensetzungen mit insgesamt geringerer Molmasse als das anmeldungsgemässe bimodale Polymer (Seite 5, Zeilen 11-13).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05651

Keines der obigen Dokumente, insbesondere D3, das durch die Beschreibung von Reaktorblends als nächstliegender Stand der Technik zu sehen ist, weist darauf hin, daß durch in zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen Formmassen mit insgesamt höherer Molmasse herzustellen sind, die zu Rohren mit guter Festigkeit verarbeitet werden können.

Industrielle Anwendbarkeit ist gegeben.

Die vorliegende Anmeldung entspricht somit den Erfordernissen nach Art.33(2)-(4) PCT.

Ad VII

Die Beschreibung enthält keine Würdigung von D1 bis D4.

Re V

The present application relates to a polyethylene molding material having a bimodal molecular weight distribution which is formed in two successive polymerization steps (A 1), so-called reactor blends, to pipes produced therewith, and to the use thereof for the transport of gases.

None of the following citations describes the above subject-matter.

- 1.2 EP-A-0 848 036 (D1) describes blends obtained by mechanical mixing of two polymers produced separately and independently of one another (Claim 1). However, polyethylene molding materials of the present application are produced in a two-step reaction. Although the density ranges of D1 and the present application partially overlap, the applicant's comments that the feature of the molecular weight distribution of a TREF fraction at 78°C in p-xylene for the composition according to D1 would give a lower average molecular weight than 200,000 are plausible.
- 1.3 EP-A-0 100 843 (D2) describes extruder blends produced by subsequent mixing of two polymers. The arguments that the feature of the molecular weight distribution of a TREF fraction at 78°C in p-xylene for the composition according to D2 would give a lower average molecular weight than 200,000 are plausible.
- 1.4 WO 97/03124 (D3) describes reactor blends having a bimodal PE composition (Claim 9). However, the polymer material has a lower molecular weight than the molding material according to the invention. This is evident from the fact that the polymer material according to D3 has a higher numerical MFI value than the molding material according to the invention (D3: 0.35-1.05 dg/min, measured as in accordance with the application taking into account a conversion factor of 3.5).
- 1.5 WO 00/01765 (D4 and interim document) describes multimodal PE compositions having overall a lower molecular weight than the bimodal polymer according to the application (page 5, lines 11-13).

None of the above documents, in particular D3, which is to be regarded as the closest prior art due to the description of reactor blends, indicates that molding materials having overall a higher molecular weight which can be converted into pipes having good strength can be produced in two successive polymerization steps.

The invention has industrial utility.

The present application thus meets the requirements of Art. 33(2)-(4) PCT.

Re VII

The description does not include an evaluation of D1 to D4.

"Express Mail" mailing label
- number ET481431450

Date of Deposit
-DECEMBER 17, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box 2327, Arlington, VA 22202

-Amy L. Hamm-
(Type or printed name of person mailing
paper or fee)

Amy L. Hamm
(Signature of person mailing paper or fee)

Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenver-
5 teilung, die in zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen gebildet wird und eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und einen $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ dg/min}$, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem Ethylen Homopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl VZ_A im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen Schmelzflussindex
10 $\text{MFI}_{190/2,16 A}$ im Bereich von 40 bis 2000 dg/min und eine Dichte d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5 B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2
15 dg/min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944 g/cm^3 besitzt, und dass die bei einer präparativen TREF-Analyse aus der Polyethylen Formmasse bei einer Temperatur von $78 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ mit p-Xylol gewonnene Fraktion eine mittlere Molmasse von $\geq 200\,000 \text{ g/mol}$ besitzt.
- 20 2. Rohr aus einer Polyethylenformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Spannungsrissbeständigkeit von $\geq 1500 \text{ h}$ und eine Bruchzähigkeit BZ von $\geq 9 \text{ MJ/mm}^2$ besitzt.
- 25 3. Rohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Biegekekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-24, von $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt.
- 30 4. Rohr nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem Ethylenpolymeren mit bimodaler Molmassenverteilung gefertigt ist, das Comonomere mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im höhermolekularen Anteil B enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO)